

Aqueous two component coating composition, useful for the production of multi-layer coatings for automobiles comprises a hydroxy functional polyurethane urea resin and a polyisocyanate

Patent number: DE19849208

Publication date: 2000-04-27

Inventor: GOEBEL ARMIN (DE); VOGT-BIRNBRICH BETTINA (DE); ZOELLNER JOERG PETER (DE)

Applicant: HERBERTS GMBH (DE)

Classification:

- **international:** C09D175/00; C08G18/12; C08G18/42; C08G18/48; C08G18/62; C08G18/34

- **european:** C08G18/08B6C

Application number: DE19981049208 19981026

Priority number(s): DE19981049208 19981026

Also published as:

WO0024835 (A1)

EP1149137 (A1)

Abstract of DE19849208

An aqueous two component coating composition comprises a hydroxy functional polyurethane urea resin and a polyisocyanate. An aqueous two component coating composition (I) comprises: (A) a water dilutable hydroxy functional polyurethane urea resin having a urea group content(-NHCONH-) of 10-300 mmoles per 100 g solid, a urethane content (-NHCOO-) of 20-300 mmoles per 1100 g solid, an OH number of 20-250 and a number average molecular weight of 1000-20,000 g/mol, and (B) a polyisocyanate and optionally pigment, filler, water, organic solvent and/or conventional additives. (A) is prepared by mixing (A1) a hydroxy functional compound having a number average mol. wt. of 360-8000 g/mole, (A2) a polyisocyanate and (A3) compound having a group that is reactive to isocyanate and an ionic or ion forming group, reaction of the resulting NCO group containing polyurethane prepolymer with (A4) a hydroxy functional monoamine and optionally a polyol in an amount such that the resulting polyurethane has the required hydroxyl number and urea and urethane group content with at least partial neutralization of the ionic groups of the resulting polyurethane before or after addition of (A4) and transfer of the resulting product to the aqueous phase. Independent claims also are included for: (i) a process for the preparation of (I) by mixing (A) with pigment, filler, water, organic solvent and/or conventional additives prior to mixing with a polyisocyanate having free isocyanate groups; (ii) a substrate coated with a filler layer and (I); (iii) a process for forming a multi-layer coating on a substrate, preferably an automobile or part by application of a filler layer comprising (I) on to an optionally primed substrate and over coating with a top layer and/or clear lacquer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 198 49 208 A 1

⑯ Int. Cl. 7:
C 09 D 175/00
C 08 G 18/12
C 08 G 18/42
C 08 G 18/48
C 08 G 18/62
C 08 G 18/34

⑯ Anmelder:
Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE

⑯ Vertreter:
Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos, 40593
Düsseldorf

⑯ Erfinder:
Göbel, Armin, Dipl.-Ing., 58300 Wetter, DE; Zöllner,
Jörg Peter, Dipl.-Ing., 58313 Herdecke, DE;
Vogt-Birnbach, Bettina, Dipl.-Chem. Dr., 42719
Solingen, DE

⑯ Entgegenhaltungen:
EP 04 69 389 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Wäßriges Zweikomponentenbeschichtungsmittel und dessen Verwendung bei der Mehrschichtlackierung
⑯ Wäßriges Zweikomponentenbeschichtungsmittel, enthaltend ein oder mehrere wasserverdünnbare hydroxyfunktionelle Polyurethanharzstoff-Pastenharze mit einem Harnstoffgruppengehalt (berechnet als -NHCONH-) von 10 bis 30 mmol, einem Urethangruppengehalt (berechnet als -NHCOO-) von 20 bis 300 mmol jeweils pro 100 g Festharz, einer OH-Zahl von 20 bis 250, einer Säurezahl von 15 bis 80 und einer Milmasse Mn von 1000 bis 20000 g/mol, erhältlich durch
I) Herstellung eines NCO-Gruppen enthaltenden Polyurethanprepolymeren durch Umsetzung
a1) von hydroxyfunktionellen Verbindungen mit einer Milmasse (Mn) von 360 bis 8000 g/mol, mit
a2) Polyisocyanaten und
a3) Verbindungen mit mindestens einer mit Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer ionischen Gruppe,
II) nachfolgende Umsetzung des Polyurethanprepolymeren mit
a4) hydroxyfunktionellen Monoaminen sowie gegen-
ebenfalls Polyolen und
III) Neutralisation von in ionische Gruppen überführbaren Gruppen, sowie ein oder mehrere Polyisocyanate, und gegebenenfalls Pigmente, Füllstoffe, organische Lösemittel und/oder lackübliche Additive.

DE 198 49 208 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige zweikomponentige (2K) Beschichtungsmittel auf Basis von wasserverdünnbaren Polyurethanharzen und Polyisocyanaten, welche besonders geeignet sind zur Herstellung von Füller- und/oder Grundierungsschichten in einem Mehrschichtaufbau. Die Beschichtungsmittel können insbesondere Anwendung finden in der Fahrzeug- und Industrielackierung, insbesondere in der Fahrzeugreparaturlackierung, zum Beschichten von Kunststoff- und Metallsubstraten. Mehrschichtige Fahrzeugreparaturlackierungen bestehen im allgemeinen aus einer auf gegebenfalls vorbeschichtete Substrate aufgebrachten Füllerschicht und einer Deckbeschichtung aus einer farb- und/oder effektgebenden Basislacksschicht und einer transparenten Klarlackschicht. Die Deckbeschichtung kann jedoch auch aus einem pigmentierten Einschichtdecklack erstellt werden.

Aus ökologischen Gründen ist man bestrebt, auch in der Fahrzeugreparaturlackierung die Lösemittelemission der Beschichtungsmittel zu reduzieren. So sind bereits für nahezu alle Lackschichten wäßrige oder sogenannte High-solid-Beschichtungsmittel entwickelt worden. Für die Anwendung als Füller sind beispielsweise zweikomponentige wäßrige Systeme auf Basis von hydroxyfunktionellen Bindemitteln und Polyisocyanathärtern sowie auf Basis von Epoxid/Polyamin-Systemen bekannt. Die mit diesen Lacken erhaltenen Beschichtungen entsprechen jedoch noch nicht in allen Punkten dem Eigenschaftsniveau konventioneller lösemittelbasierender Füller.

Die WO-A-9403511 beschreibt wäßrige Überzugsmittel auf Basis von hydroxyfunktionellen Polyurethanharzen und Polyisocyanaten, die als Füller eingesetzt werden können. Die hydroxyfunktionellen Polyurethanharze werden hergestellt aus einem NCO-Gruppen enthaltenden Preaddukt, gebildet aus Verbindungen mit einer Säuregruppe und zwei mit Isocyanat reaktionsfähigen Gruppen und Diisocyanaten, und einem gegebenenfalls fettssäuremodifizierten Polyesterpolyol im Überschuß. Auf Basis dieser Bindemittel hergestellte Füllerbeschichtungsmittel zeigen jedoch noch erhebliche Schwächen bezüglich der Schleifbarkeit und bei höheren Schichtdicken, z. B. 110 bis 140 μ m, ist eine blasenfreie Applikation nicht gewährleistet.

Die EP-A-0 355 682 beschreibt in Füllerbeschichtungsmitteln verwendbare wasserverdünnbare Polyurethanharze, die hergestellt werden aus Polyisocyanaten, Polyolen mit einer Molmasse Mn von mindestens 400, Verbindungen mit zwei gegenüber Isocyanat reaktionsfähigen Gruppen und einer zur Anionenbildung befähigte Gruppe sowie Verbindungen, die monofunktionell sind oder aktiven Wasserstoff unterschiedlicher Reaktivität enthalten, wobei sich die letztgenannten Bausteine jeweils am Kettende des Polyurethanharzes befinden, und/oder Verbindungen, die mindestens zwei mit NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten und als Kettenverlängerer dienen. Als Vernetzer können in den Füllerbeschichtungsmitteln Melaminharze oder blockierte Polyisocyanate enthalten sein. Die Härtungstemperaturen dieser Füllerbeschichtungsmittel liegen bei 150 bis 170°C.

Des Weiteren sind aus der EP-A-469 389 wäßrige Zwei-Komponenten-Polyurethanbeschichtungsmittel bekannt, welche wasserverdünnbare hydroxyfunktionelle Polyurethanharze mit einem Gesamt-Gehalt an Urethan- und Harnstoffgruppen von 9 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyurethans, und wasserdispergierbare Polyisocyanate enthalten. Die Beschichtungsmittel können zusätzlich als 3. Komponente bis zu 20 Gew.-% eines Polyols mit einer Molmasse von 62 bis 1000, bevorzugt von 62 bis 250, das gegebenenfalls Polyethergruppen aufweisen kann, enthalten. Die Beschichtungsmittel werden bevorzugt als Klarlacke eingesetzt.

Aus diesen Beschichtungsmitteln formulierte Füller weisen eine unzureichende Schleifbarkeit sowie zu kurze Topfzeiten auf. Außerdem kommt es bei der Applikation in höheren Schichtdicken zur Blasenbildung, was die Oberflächenqualität erheblich beeinträchtigt.

Aufgabe der Erfindung war es daher, zur Herstellung von Füllerschichten in einem Mehrschichtaufbau geeignete wäßrige Beschichtungsmittel bereitzustellen, welche eine ausreichende Topfzeit aufweisen und auch in höheren Schichtdicken eine einwandfreie blasenfreie Applikation gewährleisten. Die Beschichtungsmittel sollen Überzüge mit sehr guter Oberflächenqualität und sehr guter Schleifbarkeit sowohl im trockenen als auch im nassen Zustand ergeben. Außerdem soll eine gute Pigment- und Füllstoffbenetzung gewährleistet sein. Beim Überlackieren soll ein guter Decklackstand erreicht werden.

Die Aufgabe wird gelöst durch zweikomponentige Beschichtungsmittel, enthaltend

- 50 A) ein oder mehrere wasserverdünnbare hydroxyfunktionelle Polyurethanharzharze mit einem Harnstoffgruppengehalt (berechnet als -NHCONH-) von 10 bis 300 mmol in 100 g Festharz, bevorzugt von 20 bis 250 mmol in 100 g Festharz, einem Urethangruppengehalt (berechnet als -NHCOO-) von 20 bis 300 mmol in 100 g Festharz, bevorzugt von 80 bis 250 mmol in 100 g Festharz, einer OH-Zahl von 20 bis 250, bevorzugt 40 bis 200, besonders bevorzugt von 60 bis 150, einer Säurezahl von 15 bis 80, bevorzugt von 18 bis 65 und einer zahlenmittleren Molmasse Mn von 1000 bis 20000 g/mol, bevorzugt von 1500 bis 15000 g/mol, welche erhältlich sind durch
 - 55 I) Herstellung eines NCO-Gruppen enthaltenden Polyurethanprepolymeren durch Umsetzung
 - a1) eines oder mehrerer hydroxyfunktioneller Verbindungen mit einer zahlenmittleren Molmasse (Mn) von 360 bis 8000 g/mol, bevorzugt 500 bis 5000 g/mol, mit
 - a2) einem oder mehreren Polyisocyanaten und
 - a3) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer mit Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer ionischen oder zur Jonenbildung befähigten Gruppe,
 - 60 II) nachfolgende Umsetzung des NCO-Gruppen enthaltenden Polyurethanprepolymeren mit
 - a4) einem oder mehreren hydroxyfunktionellen Monoaminen sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren Polyolen, in solchen Mengenverhältnissen, daß das resultierende Polyurethan gewünschte Hydroxylzahlen sowie Harnstoff- und Urethangruppenanteile aufweist,
 - 65 III) zumindest teilweise Neutralisation der ionischen Gruppen bzw. der in ionische Gruppen überführbaren Gruppen des erhaltenen Polyurethans vor oder nach der Umsetzung in Stufe II und Überführung des erhaltenen Umsetzungsproduktes in die wäßrige Phase,
- B) ein oder mehrere Polyisocyanate sowie

gegebenenfalls Pigmente, Füllstoffe, Wasser, organische Lösemittel und/oder lacktückliche Additive.

Im folgenden sollen die in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln als Komponente A) enthaltenen wasserverdünnbaren hydroxyfunktionellen Polyurethanharstoffharze sowie ihre Herstellung beschrieben werden.

Zur Herstellung der wasserverdünnbaren Polyurethanharstoffharze wird zunächst in einem ersten Schritt (I) ein NCO-funktionelles Polyurethanprepolymer hergestellt. Das Polyurethanprepolymer wird erhalten durch Umsetzung der Komponenten a1) bis a3).

Bei der Komponente a1) zur Herstellung des NCO-funktionellen Polyurethanprepolymeren handelt es sich um hydroxyfunktionelle lineare oder verzweigte Verbindungen, die bevorzugt eine OH-Funktionalität von 2 bis 3, besonders bevorzugt von 2, eine OH-Zahl von 50 bis 250 und eine zahlenmittlere Molmasse (Mn) von 360 bis 8000 g/mol, bevorzugt von 500 bis 5000 g/mol aufweisen.

Als Komponente a1) einsetzbar sind Polyesterpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyetherpolyole, Polylactonpolyole und/oder Poly(meth)acrylatpolyole bzw. die entsprechenden Diole. Die Polyole und Diole können jeweils einzeln oder in Kombination miteinander eingesetzt werden.

Bevorzugt werden als Komponente a1) Polyesterpolyole, z. B. Polyesterdiole, eingesetzt. Besonders bevorzugt handelt es sich dabei um lineare Polyesterpolyole, insbesondere um lineare Polyesterdiole. Die Polyesterpolyole weisen bevorzugt eine Säurezahl von < 3 mg KOH/g, besonders bevorzugt < 1 mg KOH/g auf.

Die Polyesterpolyole können in üblicher dem Fachmann bekannter Weise beispielsweise durch Polykondensation aus organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden und organischen Polyolen hergestellt werden. Die Dicarbonsäuren und die Polyole können aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Natur sein.

Bei der Säurekomponente zur Herstellung der Polyesterpolyole handelt es sich bevorzugt um niedermolekulare Dicarbonsäuren oder deren Anhydride mit 2 bis 17, bevorzugt unter 16, besonders bevorzugt unter 14 Kohlenstoffatomen im Molekül. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Alkyl-Isophthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Trimethyladipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Itaconsäure und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure. Anstelle der Säuren können auch die entsprechenden Anhydride, sofern sie existieren, eingesetzt werden. Um Verzweigungen zu erzielen, können auch Anteile an höherfunktionellen Carbonsäuren zugesetzt werden, z. B. trifunktionelle Carbonsäuren wie Trimellithsäure, Apfelsäure und Dimethylolpropionsäure.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole einsetzbare Polyole sind bevorzugt Diole, beispielsweise Glykole wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Butandiol-1,2, -1,3 und -1,4, 2-Ethylenpropandiol-1,3, Hexandiol-1,6, Cyclohexandiol-1,2 und -1,4, hydriertes Bisphenol A und Neopentylglykol.

Die Diole können gegebenenfalls durch geringe Mengen an höherwertigen Alkoholen modifiziert sein.

Beispiele für mitverwendbare höherwertige Alkohole sind Trimethylolpropan, Pentaerythrit-, Glycerin und Hexantiol. Anteilmäßig können auch kettenabbrechende einwertige Alkohole, beispielsweise solche mit 1 bis 18 C-Atomen im Molekül wie Propanol, Butanol, Cyclohexanol, n-Hexanol, Benzylalkohol, Isodekanol und gesättigte und ungesättigte Fettalkohole, eingesetzt werden.

Die Umsetzung der Komponenten erfolgt dabei in solchen Mengenverhältnissen, daß die gewünschten OH-Zahlen der Polyesterpolyole erhalten werden.

Bevorzugt sind die Polyesterpolyole im wesentlichen carboxylgruppenfrei. Sie können beispielsweise Säurezahlen von < 3, bevorzugt < 1, aufweisen. Es ist jedoch auch möglich, daß die Polyesterpolyole Carboxylgruppen enthalten, beispielsweise können sie dann Säurezahlen von 5 bis 50 mg KOH/g aufweisen. Die Carboxylgruppen können beispielsweise über di- oder trifunktionelle Carbonsäuren, wie z. B. Trimellithsäure, Apfelsäure, und Dihydroxymonocarbonsäuren, wie z. B. Dimethylolpropionsäure, eingeführt werden.

Die Polyesterpolyole können einzeln oder in Kombination miteinander eingesetzt werden.

Ebenfalls bevorzugt sind als Komponente a1) Polycarbonatpolyole und insbesondere Polycarbonatdiole.

Bei den Polycarbonatpolylen handelt es sich um Ester der Kohlensäure, die durch Reaktion von Kohlensäurederivaten, z. B. Diphenylcarbonat oder Phosgen, mit Polyolen, bevorzugt Diolen, erhalten werden. Als geeignete Diole kommen z. B. Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4 und -1,3, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, 2-Methyl-1,3-propandiol und 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan in Frage.

Die Polycarbonatpolyole können einzeln oder in Kombination miteinander eingesetzt werden.

Als Komponente a1) ebenfalls gut geeignet sind Polyether- und/oder Polylactonpolyole.

Als Polyetherpolyole kommen beispielsweise Polyetherpolyole der folgenden allgemeinen Formel in Frage:



in der R4 Wasserstoff oder ein niedriger Alkylrest (z. B. C1 bis C6), gegebenenfalls mit verschiedenen Substituenten, n = 2 bis 6 und m = 10 bis 50 bedeuten. Die Reste R⁴ können gleich oder verschieden sein. Beispiele für Polyetherpolyole sind Poly(oxytetramethylen)glykole, Poly(oxyethylen)glykole und Poly(oxypropylen)glykole oder gemischte Blockcopolymeren, die unterschiedliche Oxytetramethylen-, Oxyethylen- und/oder Oxypropyleneinheiten enthalten.

Die Polyetherpolyole können einzeln oder in Kombination miteinander eingesetzt werden.

Bei den Polylactonpolyolen handelt es sich um Polyole, bevorzugt Diole, die sich von Lactonen, bevorzugt Caprolactonen ableiten. Man erhält diese Produkte beispielsweise durch Umsetzung eines epsilon-Caprolactons mit einem Diol. Die Polylactonpolyole zeichnen sich durch wiederkehrende Polyesteranteile, die sich von dem Lacton ableiten, aus. Diese wiederkehrenden Molekülanteile können beispielsweise der folgenden allgemeinen Formel entsprechen:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

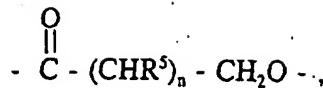
50

55

55

60

65



5 wobei n bevorzugt 4 bis 6 und R^5 Wasserstoff, ein Alkylrest ein Cycloalkylrest oder ein Alkoxyrest ist und die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome in den Substituenten des Lactonringes 12 nicht übersteigt. Bevorzugt eingesetzte Lactone sind die epsilon-Caprolactone, bei denen n den Wert 4 hat. Besonders bevorzugt ist dabei das unsubstituierte epsilon-Caprolacton. Die Lactone können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.

10 Für die Umsetzung mit den Lactonen geeignete Diole sind z. B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4 und Dimethylolcyclohexan.

Die Polylactonpolyole können einzeln oder in Kombination miteinander eingesetzt werden.

15 Als Komponente a1) können des Weiteren auch Poly(meth)acrylatpolyole eingesetzt werden. Bei den Poly(meth)acrylatpolyolen handelt es sich um mittels radikalischer Polymerisation hergestellte Polymerivate aus hydroxyfunktionellen (Meth)acrylsäureestern und weiteren radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Monomeren. Bevorzugt können Poly(meth)acrylatpolyole verwendet werden, die durch das spezielle Herstellungsverfahren einen selektiven Aufbau mit endständigen OH-Gruppen aufweisen. Die Poly(meth)acrylatpolyole können ebenfalls einzeln oder in Kombination miteinander eingesetzt werden.

20 Zusätzlich können in der Komponente a1) gegebenenfalls auch ein oder mehrere niedrigmolekulare mehrwertige Alkohole, bevorzugt difunktionelle Alkohole mit einer Molmasse von 62 bis 356 g/mol mitverwendet werden. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,3 und -1,4, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Cyclohexandiol-1,2 und -1,4, Dimethylolpropan, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol und hydroxyethyliertes oder hydroxypropyliertes Bisphenol A oder Bisphenol F.

25 Als Komponente a2) zur Herstellung der NCO-funktionellen Prepolymeren können beliebige organische Polyisocyanate, bevorzugt Diisocyanate, einzeln oder in Kombination eingesetzt werden. Die Polyisocyanate können z. B. aromatischer, aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Natur sein. Es kann sich hierbei auch um Ether- oder Estergruppen enthaltende Diisocyanate handeln. Beispiele für geeignete Diisocyanate sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylenediisocyanat, Ethylenediisocyanat, 2,3-Dimethylhexylenediisocyanat, 1-Methyltrimethylendiisocyanat, 1,3-Cyclopentylenediisocyanat, 1,4-Cyclohexylenediisocyanat, 1,2-Cyclohexylenediisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexan, Bis-(4-isocyanato-phenyl)-methan, Norbornendiisocyanat, 4,4-Diisocyanato-diphenylether, 1,5-Dibutylpentamethylendiisocyanat, 2,3-Bis-(8-isocyanatoctyl)-4-octyl-5-hexylcyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-1-methylcyclohexyliisocyanat, und/oder 2,6-Diisocyanatomethylcapronat.

35 Eingesetzt werden können auch nicht vergilbende und/oder sterisch gehinderte Isocyanate mit 4 bis 25, vorzugsweise 6 bis 16 C-Atomen, die in alpha-Stellung zur NCO-Gruppe eine oder zwei lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen mit 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen als Substituenten am Grundgerüst enthalten. Das Grundgerüst kann aus einem aromatischen oder alicyclischen Ring oder aus einer aliphatischen linearen oder verzweigten C-Kette mit 1 bis 12 C-Atomen bestehen. Beispiele hierfür sind Isophorondiisocyanat, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, 1,1,6,6-Tetramethyl-hexamethylendiisocyanat, 1,5-Dibutylpentamethylendiisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-1-methyl-cyclohexyl-isocyanat, p- und m-Tetramethylxylendiisocyanat und/oder die entsprechenden hydrierten Homologen.

40 Bei der Komponente a3) zur Herstellung der NCO-funktionellen Prepolymeren handelt es sich bevorzugt um niedrigmolekulare Verbindungen, die mindestens eine, bevorzugt mehr als eine, besonders bevorzugt zwei, mit Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine ionische oder zur Ionenbildung befähigte Gruppe aufweisen. Diese Verbindungen können dabei entweder zum Kettenabbruch verwendet werden oder sie werden in die Kette eingebaut. Als zur Anionenbildung befähigte Gruppen kommen z. B. Carboxyl-, Phosphorsäure- und Sulfonsäuregruppen in Betracht. Als zur Kationenbildung befähigte Gruppen kommen beispielsweise primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen oder Oniumgruppen, wie quartäre Ammonium-, Phosphonium- und/oder tertiäre Sulfoniumgruppen in Betracht.

45 Bevorzugt sind anionische oder zur Anionenbildung befähigte Gruppen. Bevorzugte anionische Gruppen sind Carboxylgruppen.

50 Geeignete mit Isocyanat reaktionsfähige Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen.

55 Bevorzugte als Komponente a3) in Frage kommende Verbindungen sind solche, die Carboxyl- und Hydroxylgruppen enthalten. Beispiele für solche Verbindungen sind Hydroxyalkancarbonsäuren der folgenden allgemeinen Formel:



worin

Q einen geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen darstellt und x und y jeweils 1 bis 3 bedeuten. Beispiele hierfür sind Zitronensäure und Weinsäure. Bevorzugt sind Carbonsäuren mit $x = 2$ und $y = 1$.

Eine bevorzugte Gruppe von Dihydroxyalkansäuren sind alpha,alpha-Dimethylolalkansäuren.

Bevorzugt sind alpha,alpha-Dimethylolpropionsäure und alpha,alpha-Dimethylolbuttersäure.

Weitere Beispiele für verwendbare Dihydroxyalkansäuren sind Dihydroxypropionsäure, Dimethylessigsäure, Dihydroxybernsteinsäure oder Dihydroxybenzoësäure.

60 Weitere als Komponente a3) verwendbare Verbindungen sind aminogruppenhaltige Säuren, beispielsweise alpha,alpha-Diamino-valeriansäure, 3,4-Diaminobenzoësäure, 2,4-Diamino-toluol-sulfonsäure und 4,4-Diamino-di-phenylethersulfonsäure sowie Dihydroxyverbindungen, die eine tertiäre und/oder quaternäre Aminogruppe enthalten, wie beispielsweise N-Methyldiethanolamin, N-Methyl-diisopropanol und 2-N,N-Dimethylamino-2-ethyl-1,3-propandiol.

DE 198 49 208 A 1

Die Umsetzung der Komponenten a1), a2) und a3) miteinander erfolgt in üblicher dem Fachmann bekannter Weise, beispielsweise bei Temperaturen von 50 bis 120°C, bevorzugt 70 bis 100°C, gegebenenfalls unter Einsatz von Katalysatoren.

Die Komponenten a1), a2) und a3) werden in solchen Mengen eingesetzt, daß ein Umsetzungsprodukt mit freien Isocyanatgruppen entsteht, d. h. es wird mit einem Überschuß an Polyisocyanat gearbeitet. Beispielsweise kann mit einem Äquivalentverhältnis von NCO-Gruppen: OH-Gruppen von 1,1 : 1 bis 2,0 : 1, bevorzugt 1,2 : 1 bis 1,9: 1 gearbeitet werden.

Das in Stufe I erhaltene NCO-Gruppen enthaltende Polyurethanprepolymer wird anschließend in einer weiteren Stufe II) mit der Komponente a4) umgesetzt und so in ein harnstoffgruppenhaltiges und hydroxyfunktionelles Polyurethan umgewandelt. Bei der Komponente a4) handelt es sich um ein oder mehrere hydroxyfunktionelle Monoamine, jeweils mit einer primären oder sekundären Aminogruppe. Die hydroxyfunktionellen Monoamine können dabei gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren Polyolen eingesetzt werden. Die Umsetzung erfolgt dabei unter vollständigem Verbrauch der Aminogruppen. Die verwendbaren Monoamine können eine oder bevorzugt mehrere Hydroxylgruppen enthalten. Es kann sich beispielsweise um Alkanolamine, Dialkanolamine, Alkylalkanolamine und/oder Arylalkanolamine mit mindestens 2 und nicht mehr als 18 C-Atomen im Alkanol-, Alkyl- und Arylrest handeln. Beispiele für verwendbare Monoamine mit einer Hydroxylgruppe sind Monoethanolamin, N-Methylethanolamin, 3-Amino-1-propanol, 2-Amino-2-methylpropanol, 3-Amino-2,2-dimethylpropanol-1,2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, N-Phenylmethanolamin und N-Cyclohexylethanolamin. Beispiele für Monoamine mit zwei und mehr Hydroxylgruppen sind Diethanolamin, Diisopropanolamin, 2-Amino-2-hydroxymethylpropan-1,3-diol.

Die Hydroxyamine und gegebenenfalls vorhandenen Polyole (Komponente a4) werden dabei in einer solchen Menge eingesetzt, daß im erhaltenen Umsetzungsprodukt OH-Zahlen von 20 bis 250, bevorzugt von 40 bis 200, besonders bevorzugt von 60 bis 150 und Harnstoffgruppengehalte von 10 bis 300, bevorzugt 20 bis 250 mmol in 100 g Festharz resultieren. Hierbei wird eine vollständige Umsetzung angestrebt bei einem praktisch äquivalenten Molverhältnis zwischen reaktiver Aminogruppe und Isocyanatgruppe. Gegebenenfalls kann mit einem sehr kleinen NCO-Überschuß gearbeitet werden. Das Äquivalentverhältnis von NCO-Gruppen zu Aminogruppen sollte kleiner 1,05 : 1 sein, bevorzugt ist es jedoch 1 : 1.

Die Umsetzung erfolgt beispielsweise bei Temperaturen von 30 bis 80°C, bevorzugt 30 bis 50°C.

Die neben den Hydroxyaminen gegebenenfalls verwendbaren Polyole können zur Einführung von Hydroxylgruppen in das Polyurethan dienen. Sie sind bevorzugt niedermolekulare Alkohole mit 2 oder mehr Hydroxylgruppen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Glycerin, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 2-Ethyl-2-methyl-propandiol-1,3, Hexandiol-1,6, Cyclohexandimethanol und Ditriflormethylolpropan.

Durch Umsetzung des NCO-funktionellen Polyurethanprepolymeren mit den Aminoalkoholen und gegebenenfalls weiteren Polyolen wird ein Polyurethanharnstoffharz mit den bereits genannten Harnstoff- und Urethangruppengehalten, Molmassen und OH-Zahlen erhalten. Die Polyurethanharnstoffharze haben Säurezahlen von 15 bis 80, bevorzugt von 18 bis 65, besonders bevorzugt 19 bis 45.

Es ist jedoch auch möglich, zusätzlich zu den anionischen Gruppen einen Anteil an kationischen Gruppen in das Polyurethanharnstoffharz einzuführen. Dabei sollten die kationischen Gruppen äquivalentmäßig nur zu einem Anteil, bezogen auf die anionischen Gruppen, vorhanden sein. Bevorzugt handelt es sich bei den kationischen Gruppen um tertiäre und/oder quaternäre Aminogruppen. Beispielsweise können 0,05 bis 25%, bevorzugt 0,1 bis 10% an kationischen Gruppen, bezogen auf Äquivalente an anionischen Gruppen, vorhanden sein. Die Einführung zusätzlicher kationischer Gruppen kann beispielsweise durch Umsetzung des NCO-Prepolymeren mit Verbindungen mit mindestens einer Hydroxylgruppe und einer tertiären oder quaternären Aminogruppe erfolgen. Dabei kann beispielsweise so vorgegangen werden, daß die genannten Verbindungen mit tertiären und/oder quaternären Aminogruppen gemeinsam mit den Aminoalkoholen mit dem NCO-Prepolymer umgesetzt werden. Beispiele für Verbindungen mit mindestens einer Hydroxylgruppe und einer tertiären oder quaternären Aminogruppe sind N-Methyldiethanolamin, N-Methyl-diisopropanol und 2-N,N-Dimethylamino-2-ethyl-1,3-propandiol.

Um eine ausreichende Wasserverdünnbarkeit zu erzielen werden die ionischen bzw. in ionische Gruppen überführbaren Gruppen des Polyurethanharnstoffharzes zumindest teilweise in einer weiteren Stufe III neutralisiert. Die Neutralisation kann dabei vor oder nach der Umsetzung mit den Hydroxyaminen erfolgen. Bevorzugt enthalten die Polyurethanharze anionische Gruppen. Die anionischen Gruppen werden mit Basen neutralisiert. Bevorzugte Beispiele für basische Neutralisationsmittel sind tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylethylamin, Dimethylbutylamin, N-Methylmorpholin, Dimethylethanolamin und Dimethylisopropanolamin.

Isocyanatgruppenfreie Polyurethanharnstoffharze können auch mit Aminen neutralisiert werden, die isocyanatgruppenreaktive Gruppen enthalten, z. B. mit primären oder sekundären Aminen oder Aminoalkoholen.

Nach der Neutralisation wird das Polyurethanharz in die wäßrige Phase überführt. Neutralisation und Überführung in die wäßrige Phase können jedoch auch gleichzeitig erfolgen.

Das Polyurethanharnstoffharz liegt in der wäßrigen Phase in einem kolloidalen Zustand vor und zeigt ein strukturviskoses Verhalten. Letzteres heißt, daß die Viskosität mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle abnimmt. Die Viskosität der Polyurethanharnstoffdispersion liegt, gemessen bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 231 s^{-1} und einem Festkörpergehalt von 35 Gew.-%, bei 0,5 bis 10 Pas. Der Neutralisationsgrad beträgt bevorzugt 60 bis 120%, besonders bevorzugt 70 bis 100 %. Die wäßrige Harzdispersion weist einen Feststoffgehalt von bevorzugt 25 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 28 bis 42 Gew.-% auf.

Die Teilchengröße des Polyurethanharnstoffharzes in der wäßrigen Phase liegt bevorzugt im Bereich von 25 bis 200 nm, bevorzugt von 30 bis 100 nm.

Die wäßrige Polyurethanharnstoffdispersion kann bevorzugt beispielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen: 20 bis 50 Gew.-Teile des Polyurethanharnstoffharzes 0,3 bis 18 Gew.-Teile Neutralisationsmittel, bevorzugt Ammoniak und/oder Amin

4 bis 25 Gew.-Teile eines oder mehrerer zumindest teilweise mit Wasser mischbarer organischer Lösemittel und 15 bis 75 Gew.-Teile Wasser.

Gegebenenfalls können die wasserverdünnbaren hydroxyfunktionellen Polyurethanharze auch in Kombination mit weiteren wasserverdünnbaren hydroxyfunktionellen Harzen eingesetzt werden. Dabei kann es sich beispielsweise um übliche wasserverdünnbare hydroxyfunktionelle Poly(meth)acrylat-, Polyester- und von Komponente A) verschiedene gegebenenfalls modifizierte Polyurethanharze handeln.

Eine Ausgestaltungsform der Erfindung besteht darin, die vorstehend definierten wasserverdünnbaren hydroxyfunktionellen Polyurethanharze als Bindemittelzusammensetzung in Kombination mit Polyetherpolyolen mit einer zahlenmittleren Molmasse (Mn) von 400 bis 5000, bevorzugt 500 bis 3000 g/mol, einzusetzen. Beispielsweise kann diese Bindemittelzusammensetzung dann 2,0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 3,0 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 15 Gew.-%, der Polyetherpolyole, bezogen auf den Festkörpergehalt der eingesetzten Polyurethanharzmenge, enthalten.

Beispiele für geeignete Polyetherpolyole sind Poly(oxytetramethylen)glykole, Poly(oxyethylen)glykole und Poly(oxypropylen)glykole oder gemischte Blockcopolymere, die unterschiedliche Oxytetramethylen-, Oxyethylen- und/oder Oxypropyleneinheiten enthalten. Bevorzugt sind Polyetherpolyole, die ohne Mitverwendung von Ethylenoxid, d. h. insbesondere unter ausschließlicher Verwendung von Propylenoxid oder Tetrahydrofuran erhalten werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Polyoxypropylenglykolen mit Molmassen von 500 bis 3000 g/mol. Es können dabei verschiedene Polyetherpolyole miteinander kombiniert werden.

Die Herstellung dieser Bindemittelzusammensetzung aus Polyurethanharz und Polyetherpolyolen kann durch Vermischen der beiden Komponenten erfolgen. Das kann auf verschiedene Weise erfolgen. So ist es möglich, die Polyetherpolyole zum wasserverdünnbaren Polyurethanharz vor, während oder nach der Emulsionsbildung, d. h. vor, während oder nach der Überführung des wasserverdünnbaren Polyurethanharzes in die wässrige Phase, zuzugeben. Bevorzugt kann so verfahren werden, daß die Polyetherpolyole dem wasserverdünnbaren Polyurethanharz vor der Überführung in die wässrige Phase zugemischt werden. Erfolgt die Zugabe der Polyetherpolyole vor der Überführung in die wässrige Phase, kann auch so vorgegangen werden, daß die Polyetherpolyole bereits gemeinsam mit den hydroxyfunktionellen Monoaminen zum NCO-Prepolymer zugegeben werden. Die Reaktionsbedingungen zur Umsetzung des NCO-Prepolymeren mit den hydroxyfunktionellen Monoaminen werden dabei in dem Fachmann geläufiger Weise so gewählt, daß eine Reaktion der NCO-Gruppen nur mit den Aminogruppen erfolgt.

Als Komponente B) enthalten die erfundungsgemäßen Beschichtungsmittel ein oder mehrere Polyisocyanate. Es sind als Vernetzer übliche Polyisocyanate geeignet, beispielsweise beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen freien Isocyanatgruppen. Sie sind bei Raumtemperatur flüssig oder durch Zusatz organischer Lösemittel verflüssigt. Die Polyisocyanate weisen bei 23°C im allgemeinen eine Viskosität von 1 bis 6000 mPas, vorzugsweise über 5 und unter 3000 mPas auf. Derartige Polyisocyanate sind allgemein bekannt und z. B. beschrieben in DE-A 38 29 587 oder DE-A 42 26 243.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polyisocyanaten um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,5 bis 5, bevorzugt 2 bis 3.

Besonders gut geeignet sind beispielsweise "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Hexamethylendiisocyanat (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI) und/oder Bis(isocyanatocyclohexyl)-methan und die an sich bekannten Biuret-, Allophanat-, Urethan- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisenden Derivate dieser Diisocyanate. Es können auch Trisocyanate wie Nonanetriisocyanat eingesetzt werden. Ebenfalls sehr gut geeignet sind auch sterisch gehinderte Polyisocyanate. Beispiele hierfür sind 1,1,6,6-Tetramethyl-hexamethyldiisocyanat, 1,5-Dibutyl-penta-methyldiisocyanat, p- oder m-Tetramethylxylylendiisocyanat und die entsprechenden hydrierten Homologen. Diese Diisocyanate können ebenfalls in geeigneter Weise zu höherfunktionellen Verbindungen umgesetzt werden, beispielsweise durch Trimerisierung oder durch Umsetzung mit Wasser oder Trimethylolpropan.

Die Polyisocyanatvernetzer können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Es handelt sich dabei um die in der Lackindustrie üblichen Polyisocyanatvernetzer, die in der Literatur umfassend beschrieben und auch als Handelsprodukte erhältlich sind.

Die Komponenten A) und B) werden dabei in solchen Mengenverhältnissen eingesetzt, daß das Äquivalentverhältnis von Hydroxygruppen der Komponente A) zu Isocyanatgruppen der Komponente B) bevorzugt 4 : 1 bis 1 : 4, besonders bevorzugt 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 beträgt.

Die erfundungsgemäßen Beschichtungsmittel können Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten. Bei den Pigmenten kann es sich um farb- und/oder effektgebende Pigmente handeln. Als farbgebende Pigmente sind alle lacküblichen Pigmente organischer oder anorganischer Natur geeignet. Beispiele für anorganische oder organische farbgebende Pigmente sind Titandioxid, mikronisiertes Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridon- oder Pyrrolopyrrolpigmente. Beispiele für effektgebende Pigmente, die jedoch für Füllerformulierungen nicht typisch sind, sind Metallpigmente, z. B. aus Aluminium, Kupfer oder anderen Metallen; Interferenzpigmente, wie z. B. metall-oxidbeschichtete Metallpigmente, z. B. titandioxidbeschichtetes oder mischoxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, wie z. B. titandioxidbeschichteter Glimmer und Graphiteffektpigmente. Es können auch Korrosionsschutzpigmente, wie z. B. Zinkphosphat, enthalten sein.

Ebenso können in den Beschichtungsmitteln Füllstoffe enthalten sein. Es handelt sich dabei um die üblichen in der Lackindustrie einsetzbaren Füllstoffe. Beispiele für Füllstoffe sind Siliciumdioxid, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat und Talkum.

Die erfundungsgemäßen Beschichtungsmittel können weiterhin Wasser sowie geringe Mengen an organischen Lösemitteln und lackübliche Additive enthalten.

Bei den in den Beschichtungsmitteln gegebenenfalls vorhandenen organischen Lösemitteln handelt es sich um übliche lacktechnische Lösemittel. Diese können aus der Herstellung der Bindemittel stammen oder werden separat zugegeben. Bevorzugt sind es wassermischbare Lösemittel. Beispiele für geeignete Lösemittel sind ein- oder mehrwertige Alkohole, z. B. Propanol, Butanol, Hexanol; Glykolether oder -ester, z. B. Diethylenglykoldialkylether, Dipropylenglykoldialkyl-

DE 198 49 208 A 1

lether, jeweils mit C1- bis C6-Alkyl, Ethoxypropanol, Butylglykol; Glykole, z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol und deren Oligomere, N-Methylpyrrolidon sowie Ketone, z. B. Methylmethyleketon, Aceton, Cyclohexanon; aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol, Xylol oder lineare oder verzweigte aliphatische C6-C12-Kohlenwasserstoffe. Anteilmäßig liegen die organischen Lösemittel beispielsweise maximal bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Beschichtungsmittel, vor.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können desweiteren lackübliche Additive enthalten. Beispiele für lackübliche Additive sind Verlaufsmittel, rheologiebeeinflussende Mittel, wie hochdisperse Kieselsäure oder polymere Harnstoffverbindungen, Verdicker, wie anvernetzte Polycarbonäure oder Polyurethane, Entschäumer, Netzmittel, Antikratermittel und Härtungsbeschleuniger. Die Additive werden in üblichen, dem Fachmann bekannten Mengen eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können in üblicher Weise hergestellt werden. So können beispielsweise die Pigmente und/oder Füllstoffe in der Polyurethanskomponente (Komponente A) dispergiert werden. Es ist jedoch auch möglich, die Dispergierung mit einem zusätzlichen Netzhars durchzuführen. Da es sich um zweikomponentige Beschichtungsmittel (2K Beschichtungsmittel) handelt, müssen die miteinander reaktiven Bindemittelkomponenten A) und B) getrennt gelagert werden und können erst kurz vor der Applikation miteinander vermischt werden.

Generell kann vor der Applikation bei Bedarf mit Wasser oder organischen Lösemitteln noch auf Spritzviskosität eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel sind besonders geeignet zur Herstellung von Füller- und/oder Grundierungsschichten eines lufttrocknenden oder forciert trocknenden, z. B. bis 80°C, bevorzugt bis 60°C trocknenden, Mehrschichtüberzuges. Sie können jedoch auch bei höheren Temperaturen von z. B. 80 bis 140°C gehärtet werden.

Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der Beschichtungsmittel zur Herstellung von Mehrschichtüberzügen, wobei insbesondere die Füller- und/oder Grundierungsschichten von Mehrschichtüberzügen durch die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel erstellt werden.

Bevorzugtes Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel ist die Fahrzeug- und Fahrzeugeitelekierung. Die Beschichtungsmittel sind, je nach Härtungsbedingungen, sowohl für die Fahrzeugreparaturlackierung (Härtungstemperaturen von beispielsweise 20 bis 80°C) als auch die Fahrzeugserienlackierung (Härtungstemperaturen von beispielsweise 100 bis 140°C) anwendbar. Andere industrielle Anwendungen sind jedoch auch möglich.

Die Applikation der Beschichtungsmittel erfolgt nach üblichen Methoden, bevorzugt mittels Spritzapplikation.

Als Substrate sind Metall- und Kunststoffsubstrate, insbesondere die in der Automobilindustrie bekannten Substrate, geeignet, wie z. B. Eisen, Zink, Aluminium, Magnesium, Edelstahl oder deren Legierungen, sowie Polyurethane, Polycarbonate oder Polyolefine. Die Füllerschichten können auf gegebenenfalls vorbehandelte Substrate als solche oder auf übliche Grundierungen aufgebracht werden. Sie haften gut auf den verschiedensten Untergründen wie z. B. blankes Stahlblech, geschliffen, Polyvinylbutyralprimer, 2K-Epoxid-Grundierungen, angeschliffenen Werks- oder Altlackierungen. Nach dem Trocknen und gegebenenfalls Schleifen können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel problemlos mit üblichen Decklacken überlackiert werden. Dabei kann es sich um Einschichtdecklacke, z. B. auf 2K-Acrylat/Polyisocyanat-Basis oder um übliche Basecoat/Clearcoat-Aufbauten handeln. Es kann mit lösemittelbasierenden oder wasserbasierenden Beschichtungsmitteln überlackiert werden. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können beispielsweise über längere Zeit, z. B. innerhalb von 18 Stunden (über Nacht), bei Raumtemperatur getrocknet werden. Sie können jedoch auch, gegebenenfalls nach einer Abluftzeit von etwa 10 bis 30 Minuten, einer Trocknung bei höheren Temperaturen, beispielsweise während 20 bis 50 Minuten bei z. B. 40 bis 60°C, unterzogen werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zeigen ausreichende Verarbeitungszeiten von mindestens 120 Minuten. Die Beschichtungsmittel können insbesondere als Füllerbeschichtungsmittel ohne Blasenbildung in Schichtdicken bis zu 140 µm problemlos appliziert werden. Nach dem Härtungsprozeß erhält man homogen beschichtete Substrate mit glatten störungsfreien Oberflächen. Die Überzüge zeigen keine Nadelstiche. Schon nach kurzer Trockenzeit sind die Überzüge problemlos naß und trocken schleifbar. Insbesondere ist die gute Trockenschleifbarkeit im Vergleich zu bekannten Bindemittelsystemen hervorzuheben. Es erfolgt kein rasches Zusetzen des Schleifpapiers.

Beim Überlackieren mit üblichen Decklacken wird mit den erfindungsgemäßen Füllerbeschichtungsmitteln ein sehr guter Decklackstand erreicht.

Die Erfindung soll an den folgenden Beispielen näher erläutert werden.

1. Beispiel

Herstellung von Polyurethanharnstoffdispersionen

In einem 2l-Kolben mit Rührer und Thermometer werden jeweils Position 1-3 eingewogen, unter Schutzgas auf 80°C geheizt und solange gehalten, bis die Dimethylolpropionsäure vollständig gelöst ist. Es wird auf 50°C gekühlt, Position 4 zugegeben und wieder auf 80°C geheizt. Der Ansatz wird solange bei 80°C gehalten, bis die Isocyanatzahl (bezogen auf Lösung) 4,2 bis 4,5% beträgt. Dann wird auf ca. 40°C gekühlt und Position 5 und 6 werden gemeinsam zugegeben (exotherme Reaktion). Nach einer Stunde bei 80°C ist die Isocyanatzahl kleiner 0,1%. Dann wird Position 7 bei 80°C zugegeben. Nach 15 Minuten wird mit Position 8 verdünnt, auf einen Festkörpergehalt von ca. 35% eingestellt und eine Stunde bei 50°C homogen gehalten.

Im folgenden sind die Positionen 1 bis 8 für 2 Polyurethandispersionen angegeben. Gew.-T. sind Gewichtsteile.

VE-Wasser: durch Destillation oder mit Hilfe von Ionenaustauschern hergestelltes vollentsalztes oder entionisiertes Wasser.

Polyurethandispersion 1

1. 16,16 Gew.-T. handelsübliches Polytetrahydrofuran mit OHZ 115 mg KOH/g
2. 2,11 Gew.-T. Dimethylolpropionsäure

5

10

15

20

25

30

35

40

45

55

60

65

DE 198 49 208 A 1

3. 5,85 Gew.-T. N-Methylpyrrolidon
4. 11,10 Gew.-T Isophorondiisocyanat
5. 3,70 Gew.-T. Diethanolamin
6. 3,70 Gew.-T. Butoxyethanol
7. 2,02 Gew.-T. einer 1 : 1-Mischung aus Dimethylethanolamin und VE-Wasser
8. 55,36 Gew.-T. VE-Wasser

Endwerte

- 10 Festkörper (30 min. 150 °C): 35,1% in N-Methylpyrrolidon/ Butoxyethanol/ VE-Wasser
Säurezahl: 25,9
MEQ(Amin): 34,4 (Milläquivalente Amin bezogen auf 100 g Festharz)
Neutralisationsgrad: 74,5%
OH-Zahl: 120
- 15 Viskosität (gemessen bei 25°C mit einem Rotationsmeßgerät bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 231 s⁻¹): 1,168 Pas
Harnstoffgruppengehalt: 100 mmol in 100 g Festharz
Urethangruppengehalt: 185 mmol in 100 g Festharz

Polyurethandispersion 2

- 20 1. 15,84 Gew.-T. handelsübliches Polycarbonatdiol mit OHZ 115 mg KOH/g
2. 2,14 Gew.-T. Dimethylolpropionsäure
3. 5,74 Gew.-T. N-Methylpyrrolidon
4. 10,97 Gew.-T Isophorondiisocyanat
- 25 5. 3,62 Gew.-T. Diethanolamin
6. 2,45 Gew.-T. Polypropylenglykol mit Molmasse 900
7. 2,18 2,18 Gew.-T. einer 1 : 1-Mischung aus Dimethylethanolamin und VE-Wasser
8. 57,06 Gew.-T. VE-Wasser

Endwerte

- 30 Festkörper (30 min. 150°C): 35% in N-Methylpyrrolidon/ Butoxyethanol/ VE-Wasser
Säurezahl: 26
MEQ(Amin): 34,4
35 Neutralisationsgrad: 74%
OH-Zahl: 120
Viskosität (gemessen bei 25°C mit einem Rotationsmeßgerät bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 231 s⁻¹): 1,090 Pas
Harnstoffgruppengehalt: 99 mmol in 100 g Festharz
Urethangruppengehalt: 183 mmol in 100 g Festharz

2. Beispiel

Herstellung von Füllerbeschichtungsmitteln

- 45 Aus den folgenden Bestandteilen wurden in üblicher Weise durch Vermischen und Dispergieren Füller hergestellt:

Füller 1

- 31,0 Gew.-% einer Polyurethandispersion aus Beispiel 1
- 50 13,6 Gew.-% vollentsalztes Wasser
- 0,1 Gew.-% Dimethylethanolamin
- 0,8 Gew.-% eines handelsüblichen Dispergiermittels
- 0,1 0,1 Gew.-% eines handelsüblichen Antikorrosionsmittels (Inhibitor L1)
- 0,7 Gew.-% pyrogenes Siliziumdioxid
- 55 0,7 Gew.-% Eisenoxidgelb
- 4,0 Gew.-% Quarzmehl
- 14,8 Gew.-% Kaolin
- 16,4 Gew.-% Titandioxid
- 17,8 Gew.-% Schwerspat

Füller 2

- 60 Die Bestandteile entsprechen denen aus Füller 1 mit dem Unterschied, daß als Bindemittelkomponente 31 Gew.-% der Polyurethandispersion 2 eingesetzt wurden. Kurz vor der Applikation wurde ein handelüblicher Polyisocyanatvernetzer auf Basis HDI-Trimer in einer solchen Menge zugesetzt, daß das Äquivalentverhältnis von Hydroxylgruppen des Polyurethanharzes zu Isocyanatgruppen des Vernetzers 1 : 1 betrug.

Die so erhaltenen Füllerbeschichtungsmittel wurden auf mit üblichen Grundierungen vorbeschichtete Metallsubstrate in einer resultierenden Trockenschichtdicke von ca. 60 µm appliziert. Die Härtung erfolgte 30 Minuten bei 60°C. Die Be-

DE 198 49 208 A 1

schichtungen ließen sich sehr gut trocken schleifen. Anschließend wurde mit einem pigmentierten lösemittelbasierten 2K-Decklack (Basis Polyhydroxyacrylatharz/Polyisocyanat) überlackiert und 30 Minuten bei 60°C gehärtet. Der Mehrschichtaufbau zeigte jeweils einen sehr guten Decklackstand.

Patentansprüche

5

1. Wässriges Zweikomponentenbeschichtungsmittel, enthaltend
 - A) ein oder mehrere wasserverdünnbare hydroxyfunktionelle Polyurethanharzstoffharze mit einem Harnstoffgruppengehalt (berechnet als -NHCONH-) von 10 bis 300 mmol in 100 g Festharz, einem Urethangruppengehalt (berechnet als -NHCOO-) von 20 bis 300 mmol in 100 g Festharz, einer OH-Zahl von 20 bis 250 und einer zahlenmittleren Molmasse Mn von 1000 bis 20000 g/mol, welche erhältlich sind durch
 - I) Herstellung eines NCO-Gruppen enthaltenden Polyurethanprepolymeren durch Umsetzung
 - a1) eines oder mehrerer hydroxyfunktioneller Verbindungen mit einer zahlenmittleren Molmasse Mn von 360 bis 8000 g/mol, mit
 - a2) einem oder mehreren Polyisocyanaten und
 - a3) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer mit Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer ionischen oder zur Ionenbildung befähigten Gruppe,
 - II) nachfolgende Umsetzung des NCO-Gruppen enthaltenden Polyurethanprepolymeren mit
 - a4) einem oder mehreren hydroxyfunktionellen Monoaminen sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren Polyolen, in solchen Mengenverhältnissen, daß das resultierende Polyurethan die gewünschte Hydroxylzahlen sowie Harnstoff- und Urethangruppenanteile aufweist,
 - III) zumindest teilweise Neutralisation der ionischen Gruppen bzw. der in ionische Gruppen überführbaren Gruppen des erhaltenen Polyurethans vor oder nach der Umsetzung in Stufe II und Überführung des erhaltenen Umsetzungsproduktes in die wässrige Phase,
 - B) ein oder mehrere Polyisocyanate sowie gegebenenfalls Pigmente, Füllstoffe, Wasser, organische Lösemittel und/oder lackübliche Additive.
2. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) ein oder mehrere wasserverdünnbare hydroxyfunktionelle Polyurethanharzstoffharze mit einem Harnstoffgruppengehalt (berechnet als -NHCONH-) von 20 bis 250 mmol in 100 g Festharz, einem Urethangruppengehalt (berechnet als -NHCOO-) von 80 bis 250 mmol in 100 g Festharz, einer Säurezahl von 15 bis 80, einer OH-Zahl von 40 bis 200 und einer zahlenmittleren Molmasse Mn von 1500 bis 15000 g/mol enthalten sind.
3. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente a1) um hydroxyfunktionelle lineare oder verzweigte Verbindungen mit einer OH-Funktionalität von 2 bis 3, einer OH-Zahl von 50 bis 250 und einer zahlenmittleren Molmasse Mn von 300 bis 8000 g/mol handelt.
4. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a1) Polyesterpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyetherpolyole, Polylactonpolyole und/oder Poly(meth)acrylatpolyole eingesetzt werden.
5. Verfahren zur Herstellung eines Beschichtungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein wasserverdünntbares hydroxyfunktionelles Polyurethanharzstoffharz mit einem Harnstoffgruppengehalt (berechnet als -NHCONH-) von 10 bis 300 mmol in 100 g Festharz, einem Urethangruppengehalt (berechnet als -NHCOO-) von 20 bis 30 mmol in 100 g Festharz, einer OH-Zahl von 20 bis 250 und einer zahlenmittleren Molmasse Mn von 1000 bis 20000 g/mol, hergestellt durch
 - I) Bereitung eines NCO-Gruppen enthaltenden Polyurethanprepolymeren durch Umsetzung
 - a1) einer oder mehrerer hydroxyfunktioneller Verbindungen mit einer zahlenmittleren Molmasse Mn von 360 bis 8000 g/mol
 - a2) einem oder mehreren Polyisocyanaten und
 - a3) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer mit Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer ionischen oder zur Ionenbildung befähigten Gruppe,
 - II) nachfolgende Umsetzung des NCO-Gruppen enthaltenden Polyurethanprepolymeren mit
 - a4) einem oder mehreren hydroxyfunktionellen Monoaminen sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren Polyolen, in solchen Mengenverhältnissen, daß das resultierende Polyurethan die gewünschten Hydroxylzahlen sowie Harnstoff- und Urethangruppenanteile aufweist,
 - III) zumindest teilweise Neutralisation der ionischen Gruppen bzw. der in ionische Gruppen überführbaren Gruppen des erhaltenen Polyurethans vor oder nach der Umsetzung in Stufe II und Überführung des erhaltenen Umsetzungsproduktes in die wässrige Phase, und das so erhaltene Polyurethanharz mit einem oder mehreren Pigmenten, Füllstoffen, Wasser, organischem Lösemittel und/oder lacküblichen Additiven sowie vor der Anwendung mit einem oder mehreren Polyisocyanaten mit freien Isocyanatgruppen vermischt.
6. Verfahren zur Mehrschichtlackierung von Substraten, insbesondere von Fahrzeugen oder deren Teilen, durch Auftrag einer Füllerschicht auf ein gegebenenfalls grundiertes Substrat und anschließende Überlackierung mit einer Decklackschicht oder einer Kombination aus Basislack- und Klarlackschicht, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung der Füllerschicht ein Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 aufträgt.
7. Verwendung der Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Füllerschichten bei der Mehrschichtlackierung.
8. Verwendung der Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 bei der Lackierung von Fahrzeugen und Fahrzeugteilen.
9. Mit einer Mehrschichtlackierung versehenes Substrat, enthaltend eine Füllerschicht aus einem Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

- Leerseite -